# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PCT

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C01G 51/06, 51/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37436

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/02050

(22) Internationales Anmeldedatum:

14, Mai 1996 (14.05.96)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BY, CA, CN, JP, KR, KZ, NO, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

195 19 326.1

26. Mai 1995 (26.05.95)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): H.C. STARCK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, D-38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖRGE, Astrid [DE/DE]; Hinter den Brüdem 1, D-38640 Goslar (DE). MEESE-MARKTSCHEFFEL, Juliane [DE/DE]; Kiefernbrink 16, D-38642 Goslar (DE). NAUMANN, Dirk [DE/DE]; Goethestrasse 14a, D-38667 Bad Harzburg (DE). OLBRICH, Armin [DE/DE]; Alte Dorfstrasse 20, D-38723 Seesen (DE). SCHRUMPF, Frank [DE/DE]; Abzuchtstrasse 12, D-38640 Goslar (DE).
- (74) Anwalt: STEILING, Lothar; Bayer AG, D-51368 Leverkusen (DE).
- (54) Title: SPHEROIDALLY AGGLOMERATED BASIC COBALT (II) CARBONATE AND SPHEROIDALLY AGGLOMERATED COBALT (II) HYDROXIDE, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE
- (54) Bezeichnung: SPHÄROIDISCH AGGLOMERIERTES BASISCHES KOBALT(II)CARBONAT UND SPHÄROIDISCH AGGLOMERIERTES KOBALT(II)HYDROXID, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

#### (57) Abstract

The present invention relates to basic cobalt (II) carbonate, agglomerated from fine primary particles, of the general composition  $Co[(OH)_2]_a[CO_3]_{1-a}$  with  $0.1 \le a \le 0.9$ , spheroidal cobalt (II) hydroxide, process for their production and their use.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft aus feinen Primärteilchen agglomeriertes basisches Kobalt(II)carbonat der allgemeinen Zusammensetzung Co $[(OH)_2]_a[CO_3]_{1-a}$  mit  $0,1 \le a \le 0,9$ , sphäroidisches Kobalt(II)hydroxid, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenica	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GB	Georgien	NB	Niger
ΑÜ	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande .
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IB.	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	П	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan .	RO	Rumanica
BR	Brasilien	KB	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CIF.	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
ČĞ	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	u	Liechtenstein	SK	Slowakei
a	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kameron	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	· LK	Litanen	TD	Techad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
Ĉ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Demachland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobego
DK	Dinemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
Я	Finaland	MN	Mongolei .	UZ	Usbekistan
FR	Prankreich	MR	Mauretanien	VN	· Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Sphäroidisch agglomeriertes basisches Kobalt(II)carbonat und sphäroidisch agglomeriertes Kobalt(II)hydroxid, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft aus feinen Primärteilchen agglomeriertes basisches Kobalt(II)carbonat der allgemeinen Zusammensetzung  $Co[(OH)_2]_a[CO_3]_{1-a}$  mit  $0,1 \le a \le 0,9$ , sphäroidisches Kobalt(II)hydroxid, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

- 10 Für eine Reihe industrieller Anwendungen wird phasenreines Kobalt(II)hydroxid benötigt. So kann es zum Beispiel direkt oder nach vorangegangener Kalzination zu Kobalt(II)oxid als Komponente in der positiven Elektrode von modernen Hochleistungssekundärbatterien auf Basis Nickel/Cadmium oder Nickel/Metallhydrid eingesetzt werden.
- Über intermediär entstehende Kobaltate(II), die im alkalischen Elektrolyten der Batterie (30 Gew.-% KOH) löslich sind, wird es gleichmäßig in der Elektrodenmasse verteilt und dort durch Oxidation in den sogenannten Formierzyklen als elektrisch leitfähige CoOOH-Schicht auf den Nickelhydroxidpartikeln abgeschieden. Im Ausgangsmaterial vorhandene Kobalt(III)-Anteile bilden keine löslichen Kobaltäte und sind daher nicht nutzbar.

Der Einsatz von Kobaltverbindungen in alkalischen Sekundärbatterien auf Basis Nickel/Cadmium oder Nickel/Metallhydrid ist in der EP-A 353837 offenbart. Reine Kobalt(II)oxide finden zudem Anwendung in der Elektronik und Katalysatortechnologie.

- Kobalt(II)hydroxid oder -carbonat dienen ebenso zur Herstellung weiterer Kobaltverbindungen. Hierzu zählen u.a. die Kobaltsalze schwacher Säuren, die sogenannten Metallseifen. Diese werden nicht nur als Sikkative für Lacke und Firnisse eingesetzt, sie finden ebenso wie Kobalt(II)oxid ihre Anwendung als Katalysator.
- Als Beispiel sei der katalytische Einsatz von Kobalt(II)acetat bei der Herstellung von Adipinsäure genannt.

10

15

20

25

30

Kobalt(II)hydroxid läßt sich durch Ausfällen aus wäßrigen Kobalt(II)-Salzlösungen mit Alkalilaugen herstellen. Die entstehenden Niederschläge besitzen in der Regel eine gelartige Konsistenz und sind schlecht filtrierbar und somit schwer neutralsalzfrei zu waschen. Außerdem sind sie im alkalischen Medium sehr oxidationsempfindlich, so daß die Filtrations- und Waschprozesse unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt werden müssen.

Die Ursache der schlechten Filtrierbarkeit ist in der feinen Struktur der Primärkristalle und deren unregelmäßiger Agglomeration begründet. Feine Primärpartikel sind jedoch für die beschriebenen Anwendungen oft erwünscht. Zum einen lösen sich feine Primärpartikel schneller in Säuren, zum anderen führt die Kalzination oder Reduktion solcher Kobalt(II)hydroxide zu entsprechend feinen Primärpartikeln im Kobalt(II)oxid oder Kobaltmetallpulver.

Entsprechendes Kobalt(II)hydroxid mit feiner Primärteilchenstruktur läßt sich nach konventionellen Methoden aber nur mit erheblichem Aufwand herstellen, so daß eine große Diskrepanz zwischen dem geforderten Eigenschaftsprofil und einer technisch stabilen, reproduzierbaren und wirtschaftlichen Herstellungsmethode besteht.

Das oben beschriebene schlechte Filtrations- und Waschverhalten tritt bei sphärisch agglomerierten Primärteilchen nicht auf. So weist zum Beispiel sphärisches Nickelhydroxid, welches Verwendung in modernen alkalischen Sekundärbatterien findet, ein exzellentes Filtrations- und Waschverhalten auf.

Die Herstellung von sphärischem Nickelhydroxid durch Fällung aus wäßriger Nickelsalzlösung mit Alkalilaugen in Gegenwart von Ammoniak wird in der EP-A 353 837 offenbart. Dieses Verfahren läßt sich prinzipiell auch auf das Element Kobalt übertragen. Erschwerend gegenüber Nickel wirkt sich dabei jedoch die allgemein bekannte Tatsache aus, daß Kobalt(II) im komplexierten Zustand leicht in die dreiwertige Stufe oxidiert wird. Noch mehr als bei der konventionellen Fällung ist daher auf den strikten Ausschluß von Luftsauerstoff zu achten. Ein allgemeiner Nachteil dieses Verfahrens, der sowohl für Nickel als auch für Kobalt zutrifft, ist die Tatsache, daß die Filtrate Ammoniak und komplexierte Metallkationen enthalten. Eine aufwendige Abwasserbehandlung ist deshalb unumgänglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Kobalt(II)hydroxid bereitzustellen, welches die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und in einem wirtschaftlichen Verfahren reproduzierbar herzustellen ist.

Es wurde nun gefunden, daß in einem technisch einfachen und wirtschaftlichen Prozeß, sphäroidisch agglomerierte Kobalt(II)carbonate mit variabel einstellbaren Eigenschaften, wie z.B. mittlerer Agglomeratdurchmesser und spezifische Oberfläche, hergestellt werden können, die anschließend in einer Reihe chemischer Reaktionen unter Erhalt der Sekundärmorphologie in andere Verbindungen, z. B. sphäroidisch agglomeriertes Kobalt(II)hydroxid, umgewandelt werden können.

5

20

Bei diesem Kobaltcarbonat handelt es sich um ein aus feinen Primärteilchen agglomeriertes basisches Kobalt(II)carbonat der allgemeinen Zusammensetzung Co[(OH)<sub>2</sub>]<sub>a</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>1-a</sub> mit 0,1 ≤ a ≤ 0,9, wobei die Agglomerate einen sphäroidischen Habitus aufweisen und der mittlere Agglomeratdurchmesser 3 bis 50 μm beträgt. Bevorzugt beträgt dabei der Agglomeratdurchmesser 5 - 20 μm. Die erfindungsgemäßen basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate weisen bevorzugt Klopfdichten von ≥ 1,6 g/cm³ und Schüttdichten von ≥ 1,2 g/cm³ auf.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Lösungen von Kobaltsalzen der allgemeinen Formel CoX<sub>2</sub>, wobei X = Cl<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und/oder ½ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bedeutet, mit wäßrigen Lösungen oder Suspensionen von Alkali- und/oder Ammoniumcarbonaten und/oder Hydrogencarbonaten bei Temperaturen zwischen 40 und 100 °C, vorzugsweise 60 bis 90 °C, umgesetzt und die entstehenden basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate anschließend abfiltriert und neutralsalzfrei gewaschen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt sowohl aus ökologischen als auch ökonomischen Gründen mit Alkalicarbonaten durchgeführt. Um jedoch besonders alkaliarme Produkte herzustellen, kann es auch unter Einsatz von Ammoniumcarbonaten durchgeführt werden.

Bevorzugt wird dieses Verfahren unter intensiver Durchmischung der Reaktanden kontinuierlich durchgeführt. Hierbei sollten die Verweilzeiten bevorzugt zwischen 0,5 und 10 h, besonders bevorzugt zwischen 1 und 5 h betragen.

20

25

In Abhängigkeit von den Verfahrensparametern, insbesondere Temperatur, Konzentration, pH-Wert, Verweilzeit und Rührintensität lassen sich die chemische Zusammensetzung, die Größe der Primärteilchen, sowie die Größe und Verteilung der Sekundärteilchen in weiten Grenzen einstellen, wie in den Beispielen 1 bis 4 und Fig. 1 bis 4 weiter beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine einfache Verfahrensführung aus. Die erfindungsgemäßen basischen Kobalt(II)carbonate sind unempfindlich gegenüber einer Oxidation durch Luftsauerstoff, was eine einfache Handhabung erlaubt.

- Überraschenderweise hat sich herausgestellt, daß die erfindungsgemäßen basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate in hochkonzentrierter Suspension mit Alkalilaugen ebenfalls unter Erhalt der sphäroidischen Sekundärmorphologie zu phasenreinen Kobalt(II)hydroxiden umgesetzt werden können, was näher in den Beispielen 5 und 6 beschrieben ist.
- Dies kann in einem technisch einfachen Batch-Prozeß geschehen. Verbunden mit einem guten Sedimentations-, Filtrations- und Waschverhalten ist so eine bestmögliche Abschirmung vor Luftsauerstoff möglich und das gesamte Verfahren ohne hohen Aufwand auch im technischen Maßstab wirtschaftlich durchführbar.
  - Gegenstand dieser Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von agglomeriertem Kobalt(II)hydroxid, wobei die erfindungsgemäßen basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate mit wäßrigen Alkalilaugen und/oder Ammoniak in Suspension umgesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Kobalt(II)hydroxid-Agglomerate sind dadurch gekennzeichnet, daß sie aus sphäroidisch agglomerierten, kantigen, plättchenförmigen Primärteilchen bestehen, die durchschnittliche Durchmesser-zu Stärken-Verhältnisse zwischen 3 und 15 aufweisen.

Die sphäroidischen Agglomerate weisen einen mittleren Durchmesser von 3 - 50  $\mu$ m, bevorzugt von 5 bis 20  $\mu$ m, auf. Ihre Klopfdichten betragen vorzugsweise  $\geq$  1 g/cm<sup>3</sup>.

20

25

30

Aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften, wie hoher Schüttdichten, definierter und gleichmäßiger Kornverteilungen, Fließfähigkeit usw. sind die erfindungsgemäßen Kobalt(II)carbonate und Kobalt(II)hydroxide technisch interessante Alternativen zu den entsprechenden konventionell hergestellten Kobaltverbindungen mit unregelmäßiger, nicht sphäroidischer Sekundärstruktur.

Die erfindungsgemäßen basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate sind geeignete Ausgangsverbindungen für verschiedene Anwendungen, z. B. die Herstellung von Kobalt(II)salzen oder zur Herstellung von phasenreinem Kobalt(II)oxid durch Kalzination, welche unter Erhalt der Sekundärmorphologie abläuft.

10 Gegenstand dieser Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate zur Herstellung von sphäroidischem, fließfähigem Kobalt(II)oxid sowie höherer Oxide durch Kalzination unter Schutzgas und/oder Luft. Auch eignen sich die Kobaltcarbonate als Ausgangsverbindung zur Herstellung weiterer Kobaltverbindungen, die sonst nur schwer oder gar nicht in kompakt agglomerierter Form zu erhalten sind.

Wie bereits eingangs erwähnt, besitzen eine Reihe von Kobalt(II)salzen schwacher Säuren, die nicht durch direkte Umsetzung des metallischen Kobalts mit den entsprechenden Säuren gewonnen werden können, große technische Bedeutung. So gewinnt man beispielsweise Kobalt(II)acetat üblicherweise durch Umsetzung konventioneller Kobaltcarbonatfällungen mit Essigsäure. Dabei werden diese Fällungen in der Kälte durchgeführt, wobei hoch kristallwasserhaltige, stäbchenförmige, kaum sedimentierende Niederschläge entstehen.

Das erfindungsgemäße basische Kobalt(II)carbonat weist die eben beschriebenen Nachteile nicht auf, besitzt aber trotzdem eine hohe Reaktivität gegenüber beispielsweise Essigsäure, so daß es leicht in wäßriger Essigsäure gelöst werden und aus der Lösung durch Kristallisation Kobalt(II)acetat gewonnen werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß auch eine heterogene Umsetzung des erfindungsgemäßen sphäroidisch agglomerierten basischen Kobalt(II)carbonates mit Eisessig möglich ist. Hierbei entstehen nadelförmige, gleichmäßige Kristalle von 10 - 20 μm Länge und ca. 2 μm Durchmesser. Diese Umsetzung sollte mit einem Überschuß an Essigsäure durchgeführt werden, um den Festkörper hinreichend gut suspendieren zu können. Im technischen Prozeß wird diese Essigsäure jedoch

10

20

25

30

sinnvoll im Kreislauf gefahren, so daß das beschriebene Verfahren sich auch durch Wirtschaftlichkeit auszeichnet. Als positiver Nebeneffekt ist dabei die Tatsache zu nennen, daß letzte Verunreinigungen im basischen Kobaltcarbonat nach der Umsetzung in der Mutterlauge (Kreislauflauge) verbleiben und aus dieser, je nach technischer Realisierung des Kreislaufkonzeptes, abgetrennt werden können. Man erhält so also ultrareines Kobalt(II)acetat, welches ebenfalls eine Quelle für hochreine Kobalt(II)verbindungen darstellt.

Ein weiteres technisch wichtiges Kobalt(II)salz einer schwachen Säure ist Kobalt(II)phosphat. Das Oktahydrat Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O ist ein rosafarbenes Pulver und wird zur Blaufärbung von Porzellan, Glas und zur Herstellung von Emails, Glasuren und Pigmenten verwendet.

In kompakt agglomerierter Form kann es durch Umsetzung des erfindungsgemäßen basischen Kobalt(II)carbonates mit wäßriger Phosphorsäure erhalten werden, wie es in Beispiel 11 beschrieben ist.

Auf analoge Weise läßt sich die Umsetzung mit wäßrigen Oxalsäurelösungen unter Erhalt der agglomerierten Sekundärmorphologie zu Kobalt(II)oxalat durchführen, welches wiederum zur Herstellung von Kobaltmetallpulvern eingesetzt werden kann.

Die Kalzination agglomerierten Kobalt(II)oxalates, gegebenenfalls unterstützt oder modifiziert durch gasförmige Reduktionsmittel wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Distickstoffoxid, liefert dann Kobaltmetallpulver, die ebenfalls eine agglomerierte Sekundärstruktur aufweisen, aber aus kleinen Primärpartikeln aufgebaut sind und daher technisch bedeutsam sein könnten.

Wie schon für das basische Kobaltcarbonat beschrieben, kann auch das erfindungsgemäße Kobalt(II)hydroxid zur Herstellung von Kobalt(II)salzen verwendet werden oder unter Erhalt der sphäroidischen Sekundärstruktur weiter zu phasenreinem Kobalt(II)oxid kalziniert werden. Gegenstand dieser Erfindung ist somit auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Kobalt(II)hydroxides zur Herstellung von reinen Kobalt(II)-Salzen für den Einsatz in Haftvermittlern und Katalysatoren zur Herstellung von sphäroidischem, fließfähigem Kobalt(II)oxid oder höherer Oxide, sowie als Komponente der Nickelhydroxidelektrode in alkalischen Sekundärzellen.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate und/oder der Kobalt(II)hydroxide zur Herstellung von Kobaltpigmenten.

Ohne einschränkend zu wirken, sind in den folgenden Beispielen die Herstellung der erfindungsgemäßen sphäroidisch agglomerierten basischen Kobalt(II)carbonate und Kobalt(II)hydroxide sowie deren Weiterverarbeitung zu diversen Folgeprodukten beschrieben.

#### Beispiele

5

10

15

#### Beispiele 1 - 4

#### Herstellung von basischem Kobalt(II)carbonat

Die Herstellung der erfindungsgemäßen basischen Kobalt(II)carbonate in den Beispielen 1 bis 4 wurde in einem kontinuierlich betriebenen Durchflußreaktor mit Radialflußrührer unter gleichzeitiger Zugabe wäßriger Kobaltchloridlösungen und wäßriger Alkalihydrogencarbonat- oder Alkalicarbonatlösungen durchgeführt. Die Dosierung der Lösungen erfolgte mit sehr genau und konstant arbeitenden Taumelkolbenpumpen. Die Temperaturen wurden über einen regelbaren Thermostaten während der gesamten Reaktionsdauer konstant gehalten.

Proben für die Aufarbeitung und Weiterverarbeitung zu Folgeprodukten wurden entnommen, nachdem der Reaktor seinen stationären Zustand erreicht hatte.

Die Aufarbeitung erfolgte in der Weise, daß man die Feststoffe zunächst sedimentieren ließ und etwa 80 % der Mutterlauge durch Dekantieren abtrennte. Die eingedickte Suspension wurde auf eine Filternutsche überführt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit ca. 10 l Waschwasser pro kg Kobalt bei Reaktionstemperatur gewaschen und der Filterkuchen anschließend bei 80 °C bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet.

Die Reaktionsparameter, sowie charakteristische Produkteigenschaften sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Beispiele 1 - 4, Herstellung basischer Kobalt(II)carbonate

REM [Vergr.]	2 000 5	Fig. 1 500 A 5000 x	Fig. 2 500 x 5000 x	Fig. 3 500 x 5000 x	Fig. 4 500 x 5000 x	
Co CO <sub>3</sub> <sup>2</sup> · F [Gew%] [Gew%] [		0,62	18,3	29,5	36,7	
Co [Gew%]		24,1	58,4	53,9	53,3	
NaHCO <sub>3</sub> -Lsg. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lsg. \(\epsilon\) [h] \(\text{9} \  \epsilon\) [c] Rührer- \(\text{Dso}\) [mm] BET [m²/g] Co drehzahl [Gew] [min-1]		E'1	8,0	29	1,1	
D <sub>50</sub> [µm]		10,6	27,6	3,4	7,8	
Rührer- drehzahl [min-1]		1100	009	1000	1200	
[5] &		08	8	0 <b>8</b>	2	
4 [h]		2,5	4	5,0	e .	
3-Lsg.	樫		0,48	<u> </u>	92'0	
Na <sub>2</sub> CO	28		150		150	
O <sub>3</sub> -Lsg.	1/4	8,8		29,0	<u>.</u>	
NaHC	58	<b>8</b>	<u>.</u>	<u>&amp;</u>	],	
CoCl <sub>2</sub> -Lsg.	1.h	=	0,39	5,5	0,29	
ပ်	29	150	103	150	103	
	Beispiel	-	2	9	4	

1) bestimmt nach der Stickstoff-1-Punkt-Methode gemäß DIN 66131

#### Beispiel 5

5

10

15

20

25

# Herstellung von sphäroidisch agglomeriertem Kobalt(II)hydroxid

100 g basischen Kobalt(II)carbonates aus Beispiel 4 wurden in 200 ml Wasser aufgeschlämmt und mit 80 g NaOH, gelöst in 600 ml Wasser, versetzt. Die Suspension wurde dann im Rotationsverdampfer unter Argon 1 h auf 85 °C erhitzt, der Feststoff abgenutscht und mit 2 l Wasser nachgewaschen. Der Filterkuchen wurde im Vakuumexsikkator über KOH bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Man erhielt 85,7 g rosafarbenen, nach Röntgenbeugungsanalyse phasenreinen Kobalt(II)hydroxids. Der Kobaltgehalt wurde zu 61,7 Gew-% bestimmt.

Der Na-Gehalt betrug 85 ppm. Der Carbonatgehalt wurde zu 0,2 % bestimmt. Die REM-Aufnahme (Fig. 5) zeigt neben geringen Mengen Feinanteils, daß die sphäroidische Sekundärstruktur des Ausgangsmaterials überwiegend erhalten bleibt. Die sphäroidischen Agglomerate sind aus hexagonalen Blättchen aufgebaut, welche Durchmesser von ca. 1 µm und Stärken von 0,1 bis 0,2 µm aufweisen.

#### Beispiel 6

#### Herstellung von sphäroidisch agglomeriertem Kobalt(II)hydroxid

2 kg basischen Kobaltcarbonates aus Beispiel 1 wurden in einem Rührreaktor unter Argon in 5 1 Wasser aufgeschlämmt. Die Suspension wurde mit 800 g NaOH, gelöst in 3 1 Wasser, versetzt und unter langsamem Rühren 2 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde filtriert und mit 40 1 60 °C warmen Wassers nachgewaschen. Der Filterkuchen wurde 12 h im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C vorgetrocknet und anschließend im Trockenschrank bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz nachgetrocknet. Man erhielt 1,72 kg rosafarbenen, nach Röntgenbeugungsanalyse, phasenreinen Kobalt(II)hydroxids.

Der Kobaltgehalt des Materials wurde zu 62,1 Gew.-% bestimmt. Die Chloridund Natriumgehalte betrugen < 100 ppm. Der Restgehalt an Carbonat wurde zu 0.2 Gew.-% bestimmt. Das erhaltene sphäroidisch agglomerierte Kobalt(II)hydroxid war ausgesprochen gut fließfähig. Die REM-Aufnahmen (Fig. 6) zeigen, daß die sphäroidische Struktur des Ausgangsmaterials nahezu vollständig erhalten blieb.

#### Beispiel 7

Herstellung von sphäroidisch agglomeriertem Kobalt(II)oxid aus basischem Kobalt(II)carbonat

500 g basischen Kobalt(II)carbonates aus Beispiel 1 wurden im Quarzschiffchen unter Argon 2 h bei 650 °C kalziniert. Als Auswaage erhielt man 342 g hellbraunen, nach Röntgenbeugungsanalyse phasenreinen Kobalt(II)oxids.

Der Kobaltgehalt wurde zu 78,58 Gew.-% bestimmt. Die REM-Aufnahme zeigt, daß die sphäroidische Sekundärmorphologie des Ausgangsmaterials bei der Kalzination erhalten blieb.

#### Beispiel 8

Herstellung von sphäroidisch agglomeriertem Kobalt(II)oxid aus 15 Kobalt(II)hydroxid

500 g sphäroidischen Kobalt(II)hydroxides aus Beispiel 6, wurden im Quarz-schiffchen 2 h bei 650 °C unter Argon kalziniert.

Als Ausbeute erhielt man 392 g hellbraunen, fließfähigen, nach Röntgenbeugungsanalyse phasenreinen, Kobalt(II)oxids. Der Kobaltgehalt des Materials wurde zu 78,57 Gew.-% bestimmt. Die sphäroidische Sekundärstruktur des Ausgangsmaterials blieb, wie die REM-Aufnahme (Fig. 7) zeigt, erhalten.

#### Beispiel 9

20

Umsetzung von sphäroidisch agglomeriertem basischen Kobalt(II)carbonat mit\_Essigsäure

25 100 g basischen Kobalt(II)carbonates aus Beispiel 1 wurden in einem 1-l-Kolben mit Rückflußkühler und KPG-Rührer unter Argon in 500 ml Eisessig

aufgeschlämmt. Anschließend wurde langsam die Temperatur der Mischung erhöht. Ab ca. 45 °C war das Anspringen der Reaktion an einer sich schnell verstärkenden CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu beobachten. Die Reaktionstemperatur wurde 1 h bei 80 °C belassen und danach noch 1 h unter Rückfluß erhitzt, bis keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr zu beobachten war. Danach wurde die Reaktionsmischung wie folgt aufgearbeitet:

Ein aliquoter Anteil von 100 ml der Suspension wurde mit 200 ml Wasser versetzt und 5 min. bei 80 °C gerührt. Es bildete sich eine dunkelrote Lösung, aus der rote Kristalle von reinem Kobalt(II)acetat-tetrahydrat isoliert wurden.

- Die restliche Suspension wurde über eine Filternutsche abfiltriert und 15 min. trockengesaugt. Der stichfeste bis krümelige Filterkuchen wurde bei 75 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt 65,3 g rosafarbenes, phasenreines Kobalt(II)acetat. Der Kobaltgehalt wurde zu 27,7 Gew.-% bestimmt.
- Die REM-Aufnahme (Fig. 8) zeigt einheitliche nadelförmige Kristalle von 10 20 μm Länge und ca. 2 μm Dicke.

#### Beispiel 10

Umsetzung von sphäroidisch agglomeriertem basischen Kobalt(II)carbonat mit Essigsäure

- 20 g basischen Kobalt(II)carbonates aus Beispiel 1 wurden in 600 ml Wasser in einem 1-l-Kolben mit Rückflußkühler unter Argon aufgeschlämmt und mit 30 ml Eisessig versetzt. Anschließend wurde die Mischung unter Rühren langsam erwärmt. Bereits bei gelinder Erwärmung war der Beginn der Reaktion an der einsetzenden CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu erkennen.
- Die Reaktion verlief wesentlich heftiger als bei der Umsetzung in unverdünntem Eisessig, gemäß Beispiel 9. Die Temperatur wurde vorsichtig auf 80 °C erhöht. Nach 0,5 h hatte sich eine klare, rote Kobalt(II)acetat-Lösung gebildet.

#### Beispiel 11

Umsetzung von sphäroidisch agglomeriertem basischen Kobalt(II)carbonat mit Phosphorsäure

200 g basischen Kobalt(II)carbonates aus Beispiel 1 wurden in 1 1 Wasser suspendiert.

Die Mischung wurde auf 60 °C erwärmt und unter Rühren innerhalb von 1,5 h mit 140 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 Gew.-%), gelöst in 1 l Wasser, versetzt. Anschließend wurde noch 0,5 h bei Reaktionstemperatur weitergerührt, dann über eine Filternutsche filtriert und das erhaltene Produkt mit 500 ml Wasser nachgewaschen.

- Nach Trocknen des Filterkuchens bis zur Gewichtskonstanz bei 80 °C erhielt man 307 g eines rosafarbenen, nach leicht durchzuführender Deagglomeration, fließfähigen Produkts. Der Kobaltgehalt wurde zu 35,7 Gew.-% bestimmt. Die Röntgenbeugungsanalyse zeigt das Beugungsspektrum des phasenreinen Kobalt(II)phosphat-octahydrats.
- Aus der REM-Aufnahme (Fig. 9) ist zu erkennen, daß die agglomerierte Sekundärmorphologie des Ausgangsmaterials weitgehend erhalten blieb.

#### Beispiel 12

Umsetzung von sphäroidisch agglomeriertem basischen Kobalt(II)carbonat mit Oxalsäure

20 g basischen Kobalt(II)carbonates aus Beispiel 1 wurden in 1 l Wasser suspendiert.

Die Mischung wurde auf 70 °C erwärmt und unter Rühren innerhalb von 2 h mit 266 g Oxalsäure-dihydrat, gelöst in 2 l Wasser, versetzt.

Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1 h bei Reaktionstemperatur weitergerührt, über eine Filternutsche filtriert und mit 500 ml Wasser nachgewaschen. Nach Trocknen des Filterkuchens bis zur Gewichtskonstanz bei 80 °C

erhielt man 350 g Kobalt(II)oxalat-dihydrats. Der Kobaltgehalt wurde zu 30,9 Gew.-% bestimmt.

Die agglomerierte Sekundärmorphologie des Ausgangsmaterials blieb erhalten (Fig. 10).

10

15

#### Pat ntansprüche

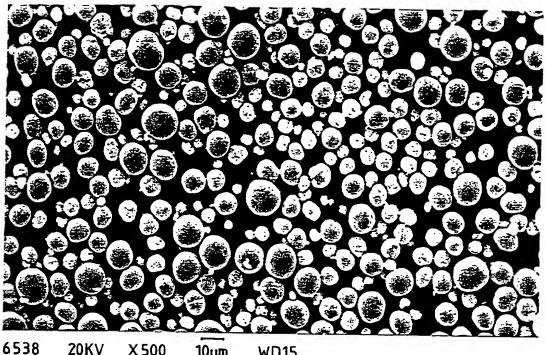
- Aus feinen Primärteilchen agglomeriertes basisches Kobalt(II)carbonat der allgemeinen Zusammensetzung Co[(OH)<sub>2</sub>]<sub>a</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>1-a</sub> mit 0,1 ≤ a ≤ 0,9, dadurch gekennzeichnet, daß die Agglomerate einen sphäroidischen Habitus aufweisen, wobei der mittlere Agglomeratdurchmesser 3 bis 50 µm beträgt.
- 2. Basische Kobalt(II)carbonat-Agglomerate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Agglomeratdurchmesser 5 bis 20 µm beträgt.
- 3. Basische Kobalt(II)carbonat-Agglomerate gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Klopfdichten von ≥ 1,6 g/cm³ und Schüttdichten von ≥ 1,2 g/cm³ aufweisen.
- 4. Verfahren zur Herstellung basischer Kobalt(II)carbonat-Agglomerate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß wäßrige Lösungen von Kobaltsalzen der allgemeinen Formel CoX<sub>2</sub>, wobei X = Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und/oder ½ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bedeutet, mit wäßrigen Lösungen oder Suspensionen von Alkali- und/oder Ammoniumcarbonaten und/oder Hydrogencarbonaten bei Temperaturen zwischen 40 und 100 °C, vorzugsweise 60 bis 90 °C, umgesetzt und die entstehenden basischen Kobalt-carbonat-Agglomerate anschließend abfiltriert und neutralsalzfrei gewaschen werden.
- Verfahren zur Herstellung von agglomeriertem Kobalt(II)hydroxid, dadurch gekennzeichnet, daß basische Kobalt(II)carbonat-Agglomerate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 mit wäßrigen Alkalilaugen und/oder Ammoniak in Suspension umgesetzt werden.
- Kobalt(II)hydroxid, erhältlich gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4
   oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus sphäroidisch agglomerierten, kantigen, plättchenförmigen Primärteilchen bestehen, die durchschnittliche Durchmesser von 0,3 bis 1,5 μm und Durchmesser-zu Stärke-Verhältnisse zwischen 3 und 15 aufweisen.

25

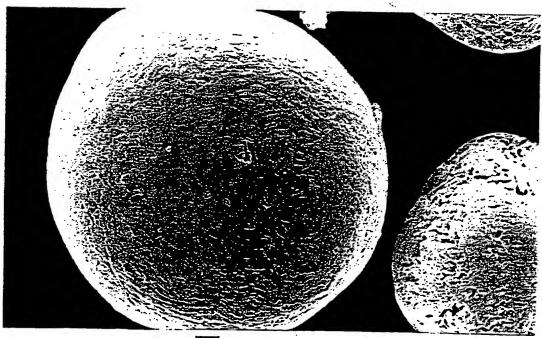
- Kobalt(II)hydroxid gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß di sphäroidischen Agglomerate einen mittleren Durchmesser von 3 - 50 μm, vorzugsweise 5 - 20 μm aufweisen.
- Kobalt(II)hydroxid gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch
   gekennzeichnet, daß es Klopfdichten von ≥ 1g/cm³ aufweist.
  - 9. Verwendung der basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche I bis 4 zur Herstellung von sphäroidischem, fließfähigem Kobalt(II)oxid sowie höherer Oxide.
- 10. Verwendung der basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomerate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von reinen Kobalt(II)salzen für den Einsatz in der Katalysatortechnik oder bei Haftvermittlern.
  - 11. Verwendung von Kobalt(II)hydroxiden gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 als Komponenten der Nickelhydroxidelektrode in alkalischen Sekundärzellen.
  - 12. Verwendung von Kobalt(II)hydroxid gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 zur Herstellung von reinen Kobalt(II)-Salzen für den Einsatz in Haftvermittlern und Katalysatoren.
- Verwendung von Kobalt(II)hydroxid gemäß einem oder mehreren der
  Ansprüche 5 bis 8 zur Herstellung von sphäroidischem, fließfähigen
  Kobalt(II)oxid oder höherer Oxide durch Kalzination.
  - 14. Verwendung von basischen Kobalt(II)carbonat-Agglomeraten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 und/oder Kobalt(II)hydroxid gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8 zur Herstellung von Kobaltpigmenten.

<u>"</u> 1 / 10 "

Fig. 1



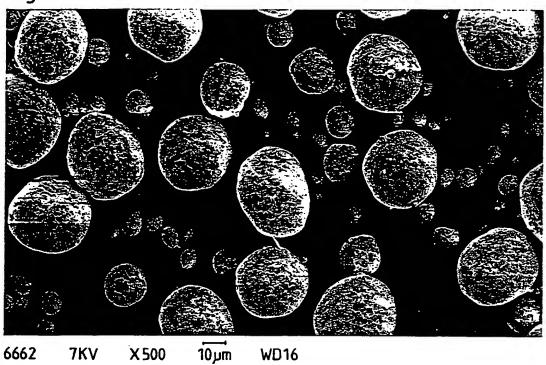
20KV X 500 6538 10µm WD15

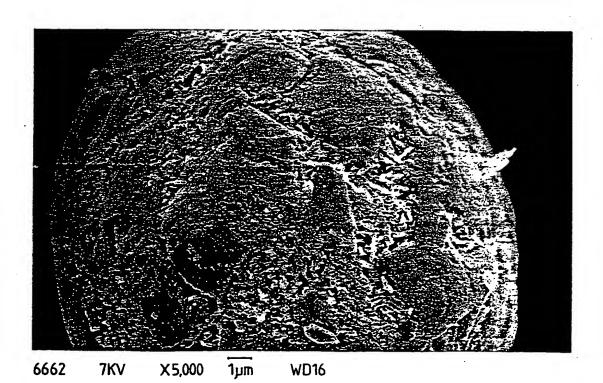


6538 20KV X 5,000 1µm WD15

.. 2 / 10 "

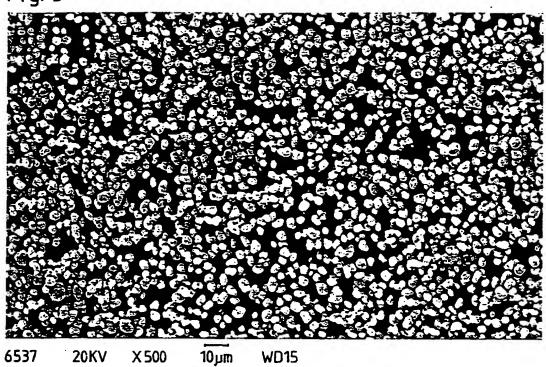
Fig. 2





"3/10"

Fig. 3



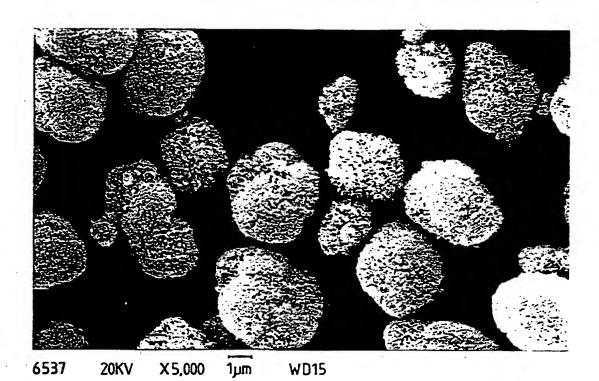
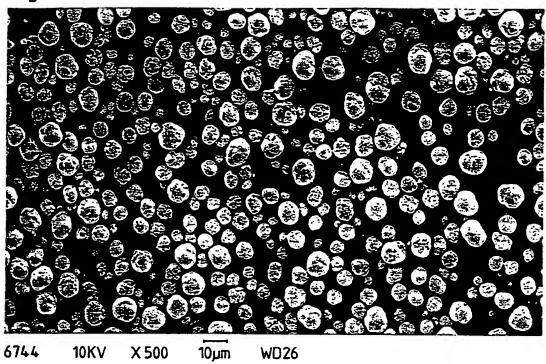
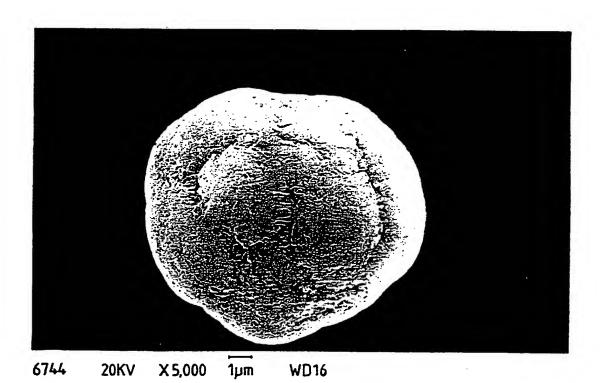
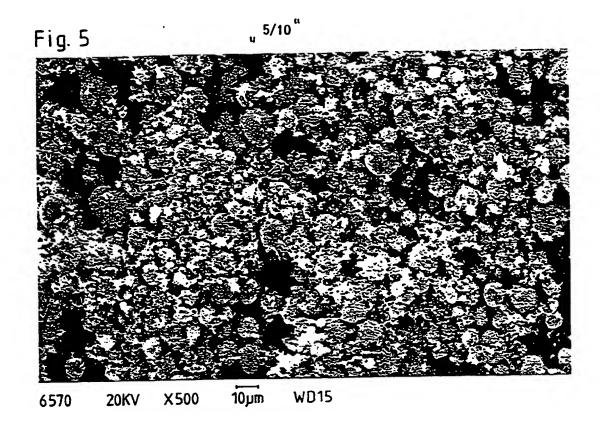


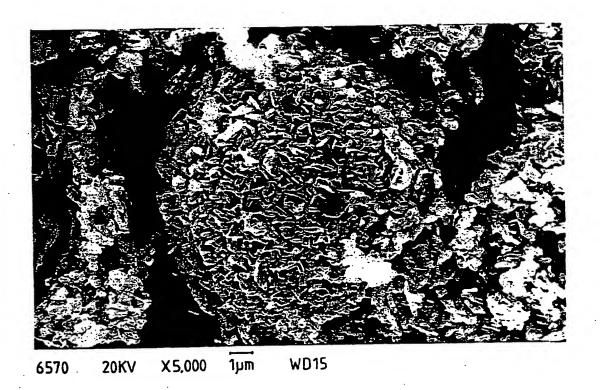
Fig. 4





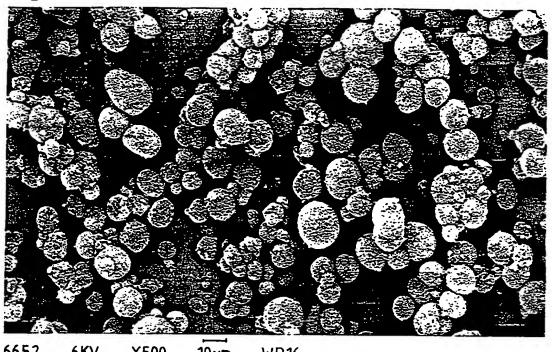




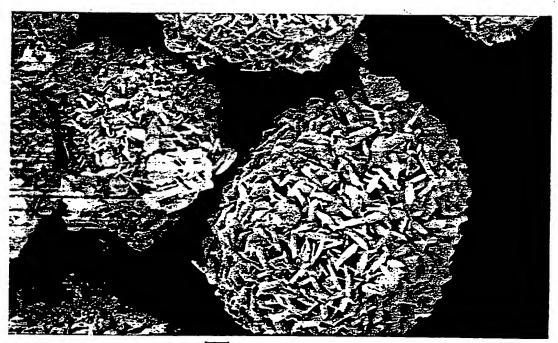


.. 6/10 "

Fig. 6



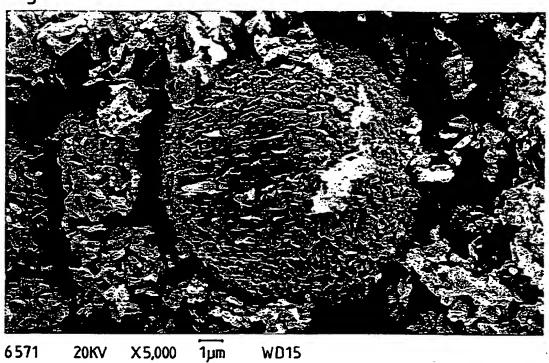
6652 6KV X500 10µm WD16



6652 1µm 13KV X5,000 WD16 -

, 7/10 "

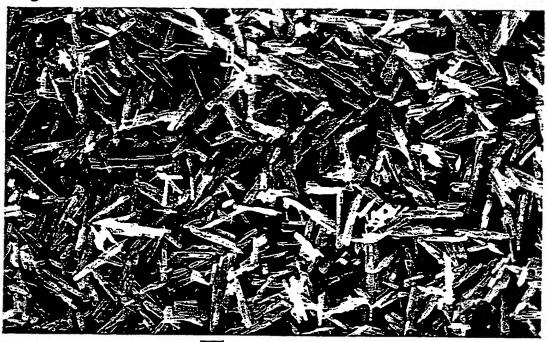
Fig. 7



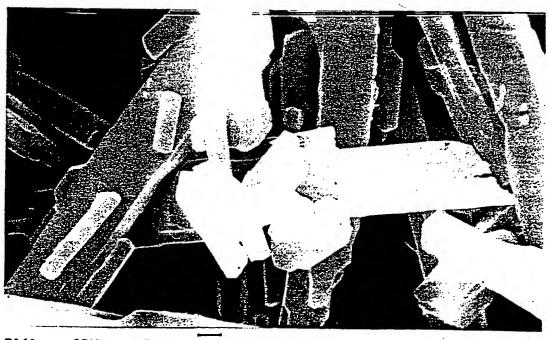
X5,000

.. 8 / 10 "

Fig. 8



7060 25KV X500 10سm WD16



7060 25KV X5,000 1µm WD16

Fig. 9

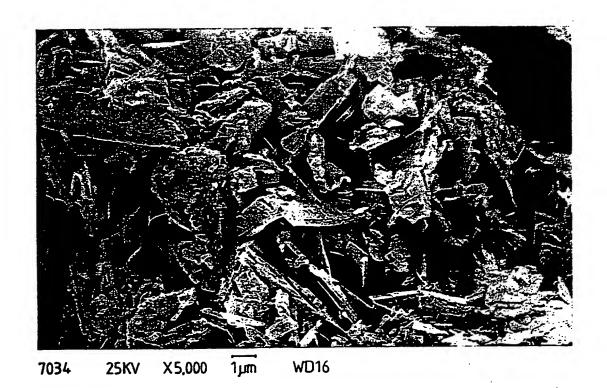
WD16

10µm

X500

25KV

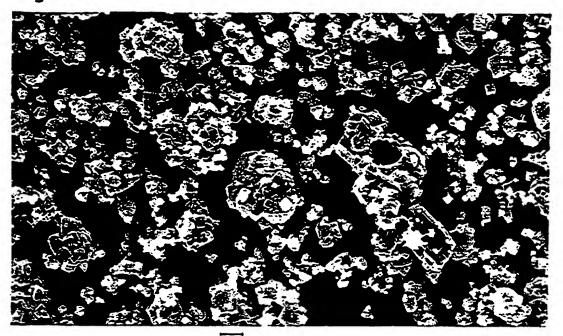
7034



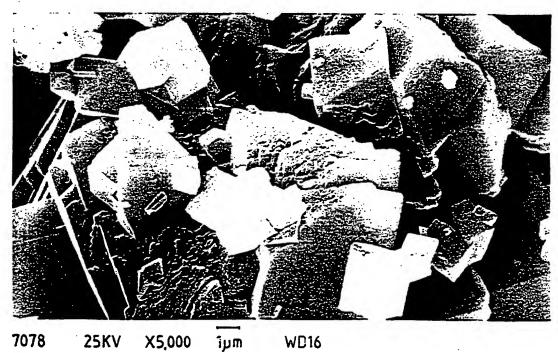
WO 96/37436

"10/10<sup>"</sup>

Fig. 10



10µm 25KV X500 WD16



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 96/02050

IPC 6	CO1G51/06 CO1G51/04		
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national classi	fication and IPC	
	S SEARCHED		
Minimum of IPC 6	documentation searched (classification system followed by classification CO16	tion symbols)	
	tion searched other than minimum documentation to the extent that		
Electrome o	iata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used	)
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the r	clevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 25 February 1980 Columbus, Ohio, US; abstract no. 61186,		4
	SUMITOMO: "highly active basic of carbonate" XP802012046 see abstract & JP,A,54 131 597 (SUMITOMO)	cobalt	
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., Londor AN 78-27542 XP002012047 & JP,A,53 021 099 (AGENCY OF IND , 27 February 1978 see abstract	× .	1,2,4
	===		
		-/	·
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
* Special ca	Regories of cited documents :	"T" later document published after the in	ternational filing data
CO0220	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict variety date and not in conflict variety to understand the principle or invention	with the application but
mus	document but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot	ot be considered to
winch citatio	is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the c "Y" document of particular relevance; th cannot be considered to involve an	e claimed invention
P docum	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but	document is combined with one or ments, such combination being obvi in the art.	nore other such docu-
ister t	han the priority date claimed actual completion of the international search	"&" document member of the same pater	
	9 August 1996	Date of mailing of the international :	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
İ	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	LIBBERECHT, E	

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1992)

1

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna. .isl Application No PCT/EP 96/02050

C/C ::		PCT/EP 96	702030
Category*	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	<del></del>	Relevant to claim No.
	- Proposition of the location passages	- <u>-</u>	
	DATABASE WPI Section Ch, Week 7748 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E31, AN 77-86019Y XP002012048 & SU,A,548 570 (ALIMOVA L N) , 19 April 1977 see abstract		5
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9215 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E31, AN 92-118237 XP002012049 & JP,A,04 059 622 (SUMITOMO METAL IND LTD) , 26 February 1992 see abstract		1,4,10, 14
A	US,A,5 240 692 (MORIFUJI TETSUHIKO) 31 August 1993 see claim 4		1,2,4
		· .	
	-		
		į	

1

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna ...nal Application No

Information on patent family members PCT/EP 96/02050 Patent document cited in search report Publication date Patent family member(s) Publication date US-A-5240692 31-08-93 JP-A-4369375 22-12-92

Form PCT/ISA/218 (patent family senex) (July 1992)

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

A		PCT/EP	96/82858
IPK 6	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C01G51/06 C01G51/04		
	nternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen	Klassifikation und der IPK	
	ERCHIERTE GEBIETE rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym		
IPK 6	CO1G	bole)	
Recharchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierten Gr	hiete fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (	Name der Datenbank und evil. verwen	dete Suchbegriffe)
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	he des in Detrocks have and a Table	<b>1</b>
	S S S S S S S S S S S S S S S S S S S	oe der in bewächt kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 92, no. 25.Februar 1980 Columbus, Ohio, US;	8,	4
	abstract no. 61186, SUMITOMO: "highly active basic of carbonate" XP002012046	cobalt	
	siehe Zusammenfassung & JP,A,54 131 597 (SUMITOMO)		
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London AN 78-27542 XP002012047	<b>X</b> .	1,2,4
	& JP,A,53 021 099 (AGENCY OF IND , 27.Februar -1978 siehe Zusammenfassung	SCI TECH)	
		-/	
		•	
CINING	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hmen	X Siehe Anhang Patentiamilie	
"A" Veröffe aber ni "E" älteres l	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ndlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internstionalen dedatum veröffentlicht worden ist	T Spätere Veröffentlichung, die nach oder dem Prioritätsdamm veröffen Anmeldung nicht hollidiert, sonder Erfindung zugrundeliegenden Prin Theorie angegeben ist	licht worden ist und mit der
"L" Veröffe scheine anderer soll od	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ern zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbericht genamsten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund ansoechen ist (wie	'X' Veröffentlichung von besonderer B kann allein aufgrund dieser Veröff erfinderischer Tätigkeit beruhend b 'Y' Veröffentlichung von besonderer B	müichung nicht als neu oder auf etrachtet werden edeutung: die beansmuchte Priindung
O' Veröffe eine Be P' Veröffe dem be	ntichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, mitzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht mitichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	werden, wenn die Veröffentlichung	mit einer oder mehreren anderen e in Verbindung gebracht wird und ann naheliegend ist
Datum des /	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen	Recherchenberichts
29	August 1996	11.09.96	
Name und P	Ostanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. S818 Patentlaan 2 NI. 2220 HV Riberth	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	LIBBERECHT, E	

Formblatt PCT/ISA/218 (Blatt 2) (Juli 1992)

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna ales Aktenzeichen
PCT/EP 96/02050

C.(Fortsetz	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	PCT/EP 9	6/02050
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komz	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 7748 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E31, AN 77-86019Y XP002012048 & SU,A,548 570 (ALIMOVA L N) , 19.April 1977 siehe Zusammenfassung		5
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9215 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E31, AN 92-118237 XP002012049 & JP,A,04 059 622 (SUMITOMO METAL IND LTD) , 26.Februar 1992 siehe Zusammenfassung		1,4,10, 14
١	US,A,5 240 692 (MORIFUJI TETSUHIKO) 31.August 1993 siehe Anspruch 4		1,2,4
•			
		٠.	
.			
.	•		
	•	•	
		•	
		•	·
-			
Man PCT/re	A/218 (Fortsettung von Bintt 2) (Juli 1972)		

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna ales Aktenzeichen

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seihen Patentfamilie gehören PCT/EP 96/02050 Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Datum der Veröffentlichung Mitglied(er) der Patentfamilie Datum der Veröffentlichung US-A-5240692 31-08-93 JP-A-4369375 22-12-92

Formblett PCT/ISA/219 (Anhang Patentimelia)(Juli 1992)